

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-129366
(P2002-129366A)

(43) 公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 2 3 F 11/14	1 0 1	C 2 3 F 11/14	1 0 1 4 K 0 6 2
F 2 2 B 37/00		F 2 2 B 37/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-322724(P2000-322724)

(22) 出願日 平成12年10月23日(2000.10.23)

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社
東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 志村 幸祐

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田
工業株式会社内

(72) 発明者 佐藤 隆敏

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田
工業株式会社内

(74) 代理人 100067839

弁理士 柳原 成

Fターム(参考) 4K062 AA03 BB12 CA05 DA01 FA06
GA08

(54) 【発明の名称】 休止中のボイラの防食方法

(57) 【要約】

【課題】 どのような種類のボイラにも適用可能であり、長期にわたって防食効果が維持される休止中ボイラの防食方法を提供する。

【解決手段】 ボイラ水のブロー後、純水若しくは軟水に中和性アミンを含有させた中和性アミン液でボイラを滴水にして保存する休止中ボイラの防食方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ボイラ水のブロー後、純水若しくは軟水に中和性アミンを含有させた中和性アミン液でボイラを満水にして保存する休止中ボイラの防食方法。

【請求項2】 中和性アミン液において、中和性アミンの濃度が50～2000mg/Literである請求項1記載の休止中ボイラの防食方法。

【請求項3】 中和性アミンは、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、ジエチルエタノールアミンおよびモルホリンからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1または2記載の休止中ボイラの防食方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は休止中にあるボイラの防食方法、特に薬品を含む水でボイラを満水にして保存するボイラの防食方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ボイラプラントを2週間以上等の比較的長期にわたって休止させる場合、休止中におけるボイラの腐食を防止することが必要とされる。腐食防止に関し、ボイラ水を完全にブローし、シリカゲルなどの乾燥剤をボイラ缶内に配置した状態でボイラ缶内を密閉する、乾燥保存方法が従来より採用されている。しかし、近年ボイラの構造が複雑になってきており、完全にボイラ水をブローできない場合が増えている。また乾燥保存方法では、休止期間が長期間にわたる場合に乾燥剤を定期的に交換しなければならず、手間がかかる。

【0003】完全にボイラ水をブローできない場合においては、純水若しくは軟水にヒドラジンを100～1000mg/L添加してボイラを満水保存する方法や、亜硝酸ナトリウムを200～500mg/L添加してボイラを満水保存する方法が採用されている。しかし、ヒドラジンは発癌性に関与している疑いがあるので、その使用が問題視されている。また亜硝酸ナトリウムは固形成分であるため、スーパーヒーターやタービンを有するボイラでは、保缶後に純水による逆流洗浄が可能な場合にしか適用することができない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、どのようなボイラにも適用可能であり、人体に対する安全性も高く、長期間にわたって高い防食効果を得ることができる休止中のボイラの防食方法を提案することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は次の休止中のボイラの防食方法である。

(1) ボイラ水のブロー後、純水若しくは軟水に中和性アミンを含有させた中和性アミン液でボイラを満水にして保存する休止中ボイラの防食方法。

(2) 中和性アミン液において、中和性アミンの濃度が50～2000mg/Literである上記(1)記載の休止中ボイラの防食方法。

(3) 中和性アミンは、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、ジエチルエタノールアミンおよびモルホリンからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である上記(1)または(2)記載の休止中ボイラの防食方法。

【0006】本発明の防食方法は、どのようなボイラにも適用可能であり、具体的には丸ボイラ、水管ボイラ、貫流ボイラ、特殊ボイラ等をあげることができる。これらボイラは低圧、中圧、高圧のいずれのボイラでもよい。また本発明の防食方法はスーパーヒーターやタービンを有するボイラ等において逆流洗浄が不可能なボイラにも適用可能である。

【0007】本発明の防食方法は、このようなボイラについて、まずボイラ水をブローする。ブローは、ボイラ内のボイラ水を全ブローするのが好ましい。ただし全ブローができない場合、可能な限りボイラ水を排出した後、ボイラ内や管内に残っているボイラ水を置換するようにしてブローを行う。

【0008】ブロー後、純水若しくは軟水に中和性アミンを添加した中和性アミン液でボイラを満水にする。中和性アミンがボイラ内に存在する二酸化炭素、その他の酸性物質を中和してボイラ缶水のpHを上昇させ、ボイラ缶水をアルカリ性に保つことにより、ボイラの腐食が長期間にわたって防止される。中和性アミン液は、純水若しくは軟水に予め中和性アミンを混和させることによって得ることができる。ただし、純水若しくは軟水でボイラ内を満水にした後、ボイラ内に中和性アミンを添加してもよい。

【0009】本発明において用いられる中和性アミンは、具体的にはモノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、ジエチルエタノールアミンおよびモルホリンをあげることができる。これら中和性アミンは、一種のみで用いてもよいが、2種以上を組み合わせて使用してもよい。上記の中和性アミンの中でも、シクロヘキシルアミン、モルホリンおよびジエチルエタノールアミンはFDA規格のボイラ用添加剤としても使用が認められており、また2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールはFDA規格の間接食品添加物(secondary direct food additives)に記載されており、人体に対する安全性が高い。

【0010】中和性アミンは、純水若しくは軟水中に好ましくは50～2000mg/Literの割合で添加され、更に好ましくは100～1500mg/Liter、特に好ましくは200～1000mg/Literであることが望ましい。特に中和性アミンの添加量が1

00mg/Liter以上であると、十分な防食効果を得ることができ、添加量が増えるほど防食効果が高くなる。なお添加量は前記上限を越してもかまわないが、経済性の点から2000mg/Liter以下であることが好ましい。中和性アミンを添加した水のpHは9.5以上、好ましくは10以上とすることが望ましい。

【0011】中和性アミンは、純水若しくは軟水に添加される。本発明において軟水とは、軟水処理を施した水を意味し、具体的には硬度(CaCO₃)が1mg/Liter以下のものであることが好ましい。

【0012】ボイラを満水にする純水若しくは軟水には、中和性アミンの他、必要に応じてその他既存のボイラ水処理用添加剤が添加されてもよい。ボイラ水処理用添加剤としては、例えばジエチルヒドロキシルアミン、1-アミノピロリジン、1-アミノ-4-メチルピペラジン等を使用することができる。なおヒドラジンや亜硝酸ナトリウムは使用しないことが好ましい。

【0013】上記のようにして中和性アミン液で満水にされたボイラの保存が長期にわたる場合には、定期的に点検を行うことが好ましい。例えば月に1~2回程度中和性アミンの濃度を調査し、中和性アミンの濃度またはpHが低下している場合には、中和性アミンをボイラ内に追加注入することが好ましい。中止期間の終了後、ボイラを再度運転開始させるときには、全ブローして内部を点検したのち、水張りして運転を開始させる。

【0014】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、ボイラを中和性アミン液で満水させる方法によって休止中のボイラの腐食を簡単に防止できるので、本発明の防食方法はどのような種類のボイラにも適用可能であり、例えば乾燥保存方法が適用できないボイラや、亜硝酸ナトリウム等の固体の防食剤を用いる満水保存が適用できないボイラであっても、腐食を防止することができる。さらに本

発明のボイラの防食方法を用いると、ボイラが長期間にわたって休止し保管される場合であっても、高い防食効果が維持される。また本発明で用いられる中和性アミンのうち、米国FDA規格に記載されているシクロヘキシルアミン、モルホリンおよびジエチルエタノールアミンは人体に対する安全性が高いので、ボイラ休止後の運転再開後に得られるボイラ水は、人体に有害な物質を含む可能性が低い。

【0015】

- 10 【発明の実施の形態】以下、具体例によってさらに本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1~20

- 純水に表1に示す薬剤を添加して500mlにメスアップしたものを容量500mLのコニカルビーカーに入れ、ここに鋼材性試験片(1mm×30mm×50mm)を2枚浸漬し、ビーカー上部にプラスチック製シートで蓋をして室温にて静置した。表1に示した期間経過後に試験片を引き上げ、脱錆処理して腐食減量を測定し、腐食速度を求めた。結果を表1に示す。なお、表中のMEAはモノエタノールアミン、MIPAはモノイソプロパノールアミン、MORはモルホリン、DEEAはジエチルエタノールアミン、AMPは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、CHAはシクロヘキシルアミンを示す。

【0016】比較例1~3

- 比較例1は、防食のための薬剤を添加しない点以外は実施例と同様に試験を行った。比較例2および3は、防食効果を得るための薬剤として中和性アミンの代わりにヒドラジンをういた点以外は実施例と同様に試験を行った。

【0017】

【表1】

表1

	薬 剤							期間	嚙食速度 (mg/dm ² /day)
	ヒドラジン (mg/L)	MEA (mg/L)	MIPA (mg/L)	CHA (mg/L)	MOR (mg/L)	DEEA (mg/L)	AMP (mg/L)		
比較例1	-	-	-	-	-	-	-	1ヶ月	5.30
比較例2	200	-	-	-	-	-	-	1ヶ月	0.15
比較例3	1000	-	-	-	-	-	-	4ヶ月	0.06
実施例1	-	300	-	-	-	-	-	12ヶ月	0.35
実施例2	-	400	-	-	-	-	-	1ヶ月	0.10
実施例3	-	400	-	-	-	-	-	4ヶ月	0.04
実施例4	-	400	-	-	-	-	-	12ヶ月	0.01
実施例5	-	500	-	-	-	-	-	12ヶ月	0.04
実施例6	-	1000	-	-	-	-	-	12ヶ月	0.02
実施例7	-	-	200	-	-	-	-	4ヶ月	1.45
実施例8	-	-	400	-	-	-	-	4ヶ月	0.13
実施例9	-	-	500	-	-	-	-	4ヶ月	0.05
実施例10	-	30	-	100	-	-	-	4ヶ月	0.07
実施例11	-	90	-	300	-	-	-	4ヶ月	0.03
実施例12	-	-	-	-	400	-	-	1ヶ月	0.28
実施例13	-	-	-	-	400	-	-	4ヶ月	0.11
実施例14	-	-	-	-	400	-	-	12ヶ月	0.08
実施例15	-	-	-	-	600	-	-	12ヶ月	0.06
実施例16	-	-	-	-	-	200	-	4ヶ月	0.89
実施例17	-	-	-	-	-	200	-	12ヶ月	0.36
実施例18	-	-	-	-	-	500	-	12ヶ月	0.12
実施例19	-	-	-	-	-	-	300	6ヶ月	0.56
実施例20	-	-	-	-	-	-	300	12ヶ月	0.35

【0018】表1の結果より、実施例1～20において * 効果を得られたことがわかる。また、中和性アミンの含比較例のヒドラジンとほぼ同等若しくはそれ以上の防食* 30 有量が多いほど、防食効果が高くなった。

JP 2002-129366 A

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the corrosion prevention approach of the boiler during a pause, especially the corrosion prevention approach of a boiler of saving by making a boiler full of water with the water containing a chemical.

[0002]

[Description of the Prior Art] When stopping a boiler plant comparatively over [weeks / two etc. / or more] a long period of time, to prevent the corrosion of the boiler under pause is needed. About corrosion prevention, boiler water is blown completely and the desiccation store method which seals the inside of a boiler can in the condition of having arranged desiccating agents, such as silica gel, in a boiler can is adopted conventionally. However, the structure of a boiler is becoming complicated in recent years, and the case where boiler water cannot be blown completely is increasing. By the desiccation store method, when an idle period continues for a long period of time, drying agents must be exchanged periodically, and it takes time and effort again.

[0003] The approach of carrying out 100-1000 mg/L addition of the hydrazine, and carrying out the water filling maintenance of idle boiler of the boiler to pure water or soft water, when boiler water cannot be blown completely, and the approach of carrying out 200-500 mg/L addition of the sodium nitrite, and carrying out the water filling maintenance of idle boiler of the boiler are adopted. However, since a hydrazine has the misgiving which is participating in carcinogenic, the use is regarded as questionable. Moreover, by the boiler which has a superheater and a turbine, since a sodium nitrite is a formed element, only when the reverse current cleaning by pure water is possible after ****, it can be applied.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention can be applied to any boilers, and the safety to the body is also high and it is proposing the corrosion prevention approach of the boiler under pause which can acquire the high corrosion prevention effectiveness over a long period of time.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is the corrosion prevention approach of the boiler under next pause.

(1) It is the corrosion prevention approach of a boiler during the pause save by making a boiler full of water with the counteractive amine liquid which made pure water or soft water contain a counteractive amine after the blow of boiler water.

(2) It is the corrosion prevention approach of a boiler during a pause of the above-mentioned (1) publication whose concentration of a counteractive amine is 50 - 2000 mg/Liter in counteractive amine liquid.

(3) A counteractive amine is the corrosion prevention approach of a boiler during a pause of the above (1) which is a kind of compound chosen from the group which consists of monoethanolamine,

monoisopropanolamine, cyclohexylamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol, diethyl ethanolamine, and a morpholine at least, or (2) publications.

[0006] The corrosion prevention approach of this invention can be applied to any boilers, and can specifically raise a cylindrical boiler, a water tube boiler, an once-through boiler, a special boiler, etc. Low voltage, a medium voltage, and which a high-pressure boiler are sufficient as these boilers. Moreover, the corrosion prevention approach of this invention is applicable also to the boiler in which reverse current cleaning is impossible in the boiler which has a superheater and a turbine.

[0007] The corrosion prevention approach of this invention blows boiler water first about such a boiler. As for a blow, it is desirable to all blow boiler water in a boiler. However, when all blows cannot be performed, after discharging boiler water as much as possible, it blows by [as permuting boiler water which remains in a boiler and tubing].

[0008] A boiler is made full of water after a blow with the counteractive amine liquid which added the counteractive amine to pure water or soft water. When a counteractive amine neutralizes the acid of the carbon dioxide which exists in a boiler, and others, raises pH of a boiler boiler water and maintains a boiler boiler water at alkalinity, the corrosion of a boiler is prevented over a long period of time. Counteractive amine liquid can be obtained by making a counteractive amine mix with pure water or soft water beforehand. However, after making the inside of a boiler full of water with pure water or soft water, a counteractive amine may be added in a boiler.

[0009] The counteractive amine used in this invention can specifically raise monoethanolamine, monoisopropanolamine, cyclohexylamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol, diethyl ethanolamine, and a morpholine. These counteractive amine may be used combining two or more sorts, although you may use only by kind. Also in the above-mentioned counteractive amine, as for cyclohexylamine, a morpholine, and diethyl ethanolamine, use is accepted also as an additive for boilers of FDA specification, and 2-amino-2-methyl-1-propanol is indicated by the indirect food additive (secondary direct food additives) of FDA specification, and the safety to the body is high.

[0010] It is preferably added at a rate of 50 - 2000 mg/Liter in pure water or soft water, and, as for a counteractive amine, it is still more preferably desirable that it is 200 - 1000 mg/Liter especially preferably 100 to 1500 mg/Liter. Sufficient corrosion prevention effectiveness can be acquired as especially the addition of a counteractive amine is 100 or more mg/Liter, and the corrosion prevention effectiveness becomes high, so that an addition increases. In addition, although an addition may exceed said upper limit, it is desirable that they are 2000 or less mg/Liter from the point of economical efficiency. As for pH of the water which added the counteractive amine, carrying out to ten or more is [9.5 or more] preferably desirable.

[0011] A counteractive amine is added by pure water or soft water. In this invention, soft water means the water which performed soft water processing, and it is desirable that a degree of hardness (CaCO_3) is specifically the thing of 1 or less mg/Liter. [0012] In addition to this, the existing additive for boiler water treatment may be added by the pure water or soft water which makes a boiler full of water if needed besides a counteractive amine. As an additive for boiler water treatment, diethylhydroxylamine, 1-amino pyrrolidine, 1-amino-4-methylpiperazine, etc. can be used, for example. In addition, as for a hydrazine or a sodium nitrite, it is desirable not to use it.

[0013] Checking periodically is desirable when the preservation of a boiler carried out to full of water with counteractive amine liquid as mentioned above continues for a long period of time. For example, when the concentration of a counteractive amine is investigated one to about twice in the moon and the concentration or pH of a counteractive amine is falling, it is desirable to carry out additional impregnation of the counteractive amine into a boiler. When carrying out the start up of the boiler again, after all blowing and checking the interior, a water flare is carried out and operation is made to start after termination of a termination period.

[0014]

[Effect of the Invention] Since the corrosion of the boiler under pause can be easily prevented by the approach of making a boiler filled to the brim with water with counteractive amine liquid according to this invention, the above passage, corrosion can be prevented even if it is the boiler which can apply the

corrosion prevention approach of this invention also to what kind of boiler, for example, cannot apply a desiccation store method, and the boiler which cannot apply the water filling maintenance of idle boiler using the anticorrosives of solid-states, such as a sodium nitrite. If the corrosion prevention approach of the boiler of this invention is furthermore used, even if it is the case where a boiler stops and is kept over a long period of time, the high corrosion prevention effectiveness will be maintained. Moreover, possibility that the matter with safety [as opposed to the body in the cyclohexylamine, the morpholine, and diethyl ethanolamine which are indicated by U.S. FDA specification among the counteractive amines used by this invention] harmful [boiler water obtained after the resumption of operation after a boiler pause since it is high] to the body is included is low.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although an example explains this invention further, this invention is not limited to these.

What added the drugs shown in one to example 20 pure water in Table 1, and carried out the scalpel rise at 500ml was put into the conical beaker of capacity 500mL, and two sheets were immersed here in the piece of the steel-materials sex test (1mmx30mmx50mm), and the beaker upper part was covered with the sheet made from plastics, and it put on it gently at the room temperature. After the period progress shown in Table 1, the test piece was pulled up, derusting processing was carried out, corrosion weight loss was measured, and it asked for the corrosion rate. A result is shown in Table 1. in addition, MEA of front Naka -- in monoethanolamine and MIPA, diethyl ethanolamine and AMP show 2-amino-2-methyl-1-propanol, and, as for monoisopropanolamine and MOR, CHA shows cyclohexylamine, as for a morpholine and DEEA.

[0016] The example 1 of a comparison - the example 1 of 3 comparisons examined like the example except the point which does not add the drugs for corrosion prevention. The examples 2 and 3 of a comparison examined like the example except the point of having used the hydrazine instead of the counteractive amine as drugs for acquiring the corrosion prevention effectiveness.

[0017]

[Table 1]

表1

	薬 剤							期間	腐食速度 (mg/dm ² /day)
	ヒドラジン (mg/L)	MEA (mg/L)	MIPA (mg/L)	CHA (mg/L)	MOR (mg/L)	DEEA (mg/L)	AMP (mg/L)		
比較例1	-	-	-	-	-	-	-	1ヶ月	5.30
比較例2	200	-	-	-	-	-	-	1ヶ月	0.15
比較例3	1000	-	-	-	-	-	-	4ヶ月	0.06
実施例1	-	300	-	-	-	-	-	12ヶ月	0.35
実施例2	-	400	-	-	-	-	-	1ヶ月	0.10
実施例3	-	400	-	-	-	-	-	4ヶ月	0.04
実施例4	-	400	-	-	-	-	-	12ヶ月	0.01
実施例5	-	500	-	-	-	-	-	12ヶ月	0.04
実施例6	-	1000	-	-	-	-	-	12ヶ月	0.02
実施例7	-	-	200	-	-	-	-	4ヶ月	1.45
実施例8	-	-	400	-	-	-	-	4ヶ月	0.13
実施例9	-	-	600	-	-	-	-	4ヶ月	0.05
実施例10	-	30	-	100	-	-	-	4ヶ月	0.07
実施例11	-	90	-	300	-	-	-	4ヶ月	0.03
実施例12	-	-	-	-	400	-	-	1ヶ月	0.28
実施例13	-	-	-	-	400	-	-	4ヶ月	0.11
実施例14	-	-	-	-	400	-	-	12ヶ月	0.08
実施例15	-	-	-	-	600	-	-	12ヶ月	0.06
実施例16	-	-	-	-	-	200	-	4ヶ月	0.89
実施例17	-	-	-	-	-	200	-	12ヶ月	0.36
実施例18	-	-	-	-	-	500	-	12ヶ月	0.12
実施例19	-	-	-	-	-	-	300	6ヶ月	0.56
実施例20	-	-	-	-	-	-	300	12ヶ月	0.35

[0018] The result of Table 1 shows that an EQC or the corrosion prevention effectiveness beyond it was able to be mostly acquired with the hydrazine of the example of a comparison in examples 1-20. Moreover, the corrosion prevention effectiveness became high, so that there were many contents of a counteractive amine.

[Translation done.]